



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 102 04 234 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 08 F 251/00
C 09 D 5/02
C 08 L 21/02
C 09 D 121/02

DE 102 04 234 A 1

⑯ Aktenzeichen: 102 04 234.9
⑯ Anmeldetag: 2. 2. 2002
⑯ Offenlegungstag: 7. 8. 2003

⑯ Anmelder:

Wella AG, 64295 Darmstadt, DE; Yaacoub, Emile,
Dr., 38159 Vechelde, DE

⑯ Erfinder:

Yaacoub, E.-J., Dr., 73441 Bopfingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Unter Verwenung von Kohlenhydratmonomertensiden hergestellte Polymerlatices, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑯ Es werden Polymerlatices beschrieben, welche hergestellt sind unter Verwendung von mindestens einem mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituierten Kohlenhydrat mit tensidischen Eigenschaften. Die Latices sind verwendbar zur Herstellung von Latexbindemitteln, Latexanstrichmitteln, Lacken, Farben, insbesondere Dispersionsfarben, Dispersionsklebstoffen, polymermodifiziertem Mörtel, Beton, Estrichmörtel und Putzen, Dichtmittel im Bau- und Wohnbereich, zur Herstellung von Trägermaterialien im Bereich der Pharmazie oder Medizin, insbesondere von Trägermaterialien für Diagnostika, oder zur Herstellung von kosmetischen Produkten, insbesondere von Haar- und Hautbehandlungsmitteln.

DE 102 04 234 A 1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Latices aus durch Emulsionspolymerisation erhaltenen Polymeren, wobei radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomere mit Tensideigenschaften eingesetzt werden.

[0002] Durch Emulsionspolymerisation erhältliche wässrige Polymerdispersionen (Latex) sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase Polymerteilchen und als kontinuierliche Phase Wasser oder ein wässriges Medium enthalten. Der Durchmesser der Polymerpartikel liegt typischerweise bei 0,01 bis 5 µm, insbesondere bei 0,01 bis 1 µm. Der Festkörperanteil kann dabei in der Regel bis zu 60% betragen, ohne dass das System hochviskos wird. Zur Stabilisierung sind in der Regel bis zu 10% Tenside und/oder Schutzkolloide enthalten. Die Tenside sind meistens anionisch, können aber auch kationisch oder nichtionisch sein. Aus der DE 199 45 236 und aus der DE 199 45 235 sind Latices bekannt auf der Basis von radikalisch polymerisierbaren Saccharidmonomeren, wobei die Hydroxygruppen der Saccharidmonomere mit Schutzgruppen versehen sind. Aus M. T. Charreyre et al., Colloid & Polymer Science 271 (1993) S. 668-679 ist ein Polystyrol-Saalatex bekannt mit Oberflächengruppen aus Disacchariden, hergestellt aus einem Polystyrol-Saalatex, 6-(2-methylpropenoxy)hexyl-β-D-cellulosid und einem Comonomer ausgewählt aus Styrol und Methylmethacrylat.

[0003] Eines der Hauptprobleme bei der Emulsionspolymerisation ist, dass in der Regel bis zu 10 Gew.-% Emulgatoren zur Stabilisierung während der Reaktion und für die Lagerung gebraucht werden. Dieser relativ hohe Emulgatorgehalt kann zu Problemen führen, wenn Emulgatoren sich ständig aus den Oberflächen der Latexpartikel während der Lagerung oder unter Scherbedingungen beim Einfrieren/Austauen desorbieren. Dies kann zu Koagulation nach dem Prozess führen. Obwohl die meisten Emulgatoren an den Latexteilchenoberflächen adsorbiert bleiben, ist es bekannt und nachgewiesen, dass einige Tenside in der wässrigen Phase (Serum) enthalten sind und bei der Anwendung in das Abwasser wandern. Dies führt zu Problemen der Abwasserreinigung und Umweltbelastung. Bei bestimmten Anwendungen, insbesondere bei Beschichtungen können die Tenside die Ausbildung eines Polymerfilms behindern, in der Filmschicht migrieren oder sich mit der Zeit aus einem gebildeten Film herauslösen. Dies führt zu Plastizitäts- und Glanzverlust, zur Versprödung oder Trübung der Beschichtung. Auch ist die Affinität und Haftung der bekannten Latexsysteme an speziellen, insbesondere hydrophilen Oberflächen noch nicht vollkommen zufriedenstellend. Eine Vermeidung von hohen Emulgatorgehalten ist auch bei Anwendungen wünschenswert, bei denen es zu einem Kontakt mit der menschlichen Haut kommt, z. B. bei kosmetischen Anwendungen, um das Risiko von Hautreizungen oder Hautsensibilisierungen gering zu halten.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Polymerlatices herzustellen und der Technik neue wässrige Dispersionen in Form von dispersen Nanopolymerpartikeln mit hydrophilen Oberflächen, insbesondere solchen auf Naturstoffbasis wie z. B. Zuckerderivaten und entsprechend neuen oder verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, wobei insbesondere die Stabilität der Dispersionen, die Qualität und Langzeitstabilität sowie Haftung und Oberflächenaffinität von Filmen und Beschichtungen unter Verwendung der Polymerdispersionen verbessert sind. Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Umweltbelastung zu verringern und Polymere zu verwenden, die zumindest teilweise auf natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen basieren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, Latexsysteme mit verbesserten kosmetischen Eigenschaften, insbesondere mit verbesserten oder neuen Wirkungen auf Haut oder Haar zu finden.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Polymerlatex, hergestellt unter Verwendung von mindestens einem mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituierten Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat mit tensidischen Eigenschaften, ausgenommen einem Polymerlatex hergestellt aus einem Polystyrol-Saalatex, 6-(2-methylpropenoxy)hexyl-β-D-cellulosid und einem Comonomer ausgewählt aus Styrol und Methylmethacrylat.

[0006] Die Kohlenhydratmonomere mit tensidischen Eigenschaften sind erfindungsgemäß solche, welche sowohl einen hydrophilen Molekülteil mit ungeschützten, freien Hydroxygruppen enthalten als auch derartig derivatisiert sind, dass sie sowohl eine radikalisch polymerisierbare Gruppe als auch einen hydrophoben Molekülteil enthalten. Bevorzugte radikalisch polymerisierbare Gruppe ist eine ethylenisch ungesättigte Gruppe. Der hydrophobe Molekülteil wird vorzugsweise aus einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen gebildet. Die Derivatisierung erfolgt vorzugsweise durch Veretherung oder Veresterung einer Kohlenhydrat-Hydroxygruppe oder durch Aminoalkylierung oder durch Aminierung und nachfolgender Amidierung. Der hydrophile Molekülteil wird vorzugsweise aus Kohlenhydratderivaten gebildet.

[0007] Die Monomertenside sind mit mindestens einem weiteren, nicht-tensidischen Monomer copolymerisiert. Erfindungsgemäßes Polymerlatex enthält daher mindestens ein in Wasser dispergiertes, durch Emulsionspolymerisation hergestelltes Polymer, welches aufgebaut ist aus

(A) mindestens einer ersten Monomerart, bei der es sich um ein mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituiertes Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat mit tensidischen Eigenschaften handelt und

(B) mindestens einer zweiten, von (A) verschiedenen, radikalisch copolymerisierten Monomerart.

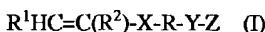
[0008] Erfindungsgemäßes Latex hat den Vorteil, dass die Herstellung emulgatorfrei erfolgen kann und sich so die negativen Effekte, die mit den üblicherweise verwendeten Emulgatoren verbunden sind, vermieden werden. Dies erfolgt durch die Einführung einer polymerisierbaren Doppelbindung im hydrophoben Teil einer amphiphilen Kohlenhydratverbindung. Es wurde gefunden, dass sich solche polymerisierbaren Emulgatoren auf Kohlenhydratbasis an der radikalischen Emulsionspolymerisation beteiligen, ohne die Molmasse des Polymeren oder die Polymerisationsgeschwindigkeit zu beeinträchtigen. Ein Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung ist es, dass die an den Latexteilchen kovalent gebundenen Emulgatoren sich nach der Polymerisation nicht mehr herauslösen. Ein weiterer Vorteil ist es, dass durch den Einbau von polymerisierbaren Zuckertensiden eine hydrophile Oberfläche geschaffen wird, bei der die Latexpartikel mit wasserlöslichen Saccharidbausteinen bedeckt sind. Der Bedeckungsgrad ist von den Bedingungen der Emulsionspolymerisation abhängig und kann je nach Anwendungsgebiet wunschgemäß eingestellt werden. Weitere Vorteile sind hoher Feststoffgehalt, Sicherheit, geringer Geruch, kostengünstige Prozesse und verringerte Umweltbelastung. Die erfindungs-

DE 102 04 234 A 1

gemäßen Polymerlatices sind dadurch charakterisiert, dass die tensidischen Kohlenhydratkomponenten ihnen spezifische Qualitäten aufprägen. Zu diesen zählen Hydrophilie bzw eine charakteristische Balance zwischen Hydrophilie und Hydrophobic, eine verbesserte Kompatibilität mit biologischen Systemen, insbesondere mit Haut oder Haar, verringerte Toxizität, verbesserte biologische Abbaubarkeit etc..

[0009] Die Monomertenside sind abgeleitet von Mono-, Di- oder Oligosacchariden oder -saccharidderivaten, wobei Mono-, Di- und Trisaccharide und deren Derivate bevorzugt sind. Oligosaccharide bestehen erfahrungsgemäß aus 3 bis 15 Monosaccharideinheiten. Derivate im Sinne der Erfindung sind enzymatisch oder chemisch modifizierte Kohlenhydrate, z. B. Oxidations-, Reduktions- oder reduktive Aminierungsprodukte. Besonders bevorzugt sind die Monomertenside abgeleitet von Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, Ribose, Saccharose, Lactose, Maltose, Palatinose (Isomaltulose), Isomaltose, Sorbose, Xylit, Sorbit, Glucitol, Methylglycosid, Gluconolacton, Lactobion, Maltobion, Anhydroglucose, Glucosamin, Glucamin, 3-Amino-saccharose, Amino-Isomaltulose (Amino-Palatinose), Maltosamin, Lactosamin oder Zuckerkalkoholen. 5

[0010] Geeignete Monomertenside sind solche der allgemeinen Formel (I)



15

wobei R^1 einen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom bedeutet, R^2 ein Wasserstoffatom, ein C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff, eine Gruppe CO_2R^3 oder eine Gruppe $CH_2CO_2R^3$ bedeutet, wobei Wasserstoff oder eine Methylgruppe bevorzugt ist, R^3 ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff bedeutet, 20 R eine divalente C₁- bis C₂₂-Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine C₆- bis C₁₈-Alkylengruppe bedeutet, X ein Sauerstoffatom, eine C(=O)O Gruppe, eine OC(=O) Gruppe, eine C(=O)NR⁴ Gruppe, eine NH-C(=O)-NH Gruppe oder eine CH₂O Gruppe bedeutet, wobei eine C(=O)O Gruppe oder eine C(=O)NH Gruppe bevorzugt ist, Y für O, eine C(=O)O Gruppe, eine C(=O)NR⁵ Gruppe oder eine NH-C(=O)-NH Gruppe steht, wobei eine C(=O)NH Gruppe bevorzugt ist, 25 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff bedeuten und Z ein Kohlenhydratrest oder Kohlenhydratderivatrest bedeutet, insbesondere den Rest eines Mono- oder Disaccharids, eines Mono- oder Disaccharidderivats oder eines Zuckerkalkohols.

[0011] Bevorzugte Monomertenside sind solche der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^2)-C(=O)-X'-(CH_2)_n-Y-Z$, wobei R^2 Wasserstoff oder vorzugsweise Methyl bedeutet, X' für NR oder O steht, R für H oder einen C₁- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff steht, n eine Zahl zwischen 0 und 18 ist, Y für O, -C(=O)-O-, vorzugsweise -C(=O)-NH-, oder -CH₂-(CHOH)_m-CH₂-O- steht mit m gleich zwei, drei oder vier und Z ein Kohlenhydratrest oder Kohlenhydratderivatrest bedeutet, insbesondere den Rest eines Mono- oder Disaccharids, eines Mono- oder Disaccharidderivats oder eines Zuckerkalkohols. Besonders bevorzugte Monomertenside sind solche der allgemeinen Formel $H_2C=C(CH_3)-C(=O)-NH-(CH_2)_n-C(=O)-NH-Z$, wobei n eine Zahl von 5 bis 18 ist und Z ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bedeutet. 30

[0012] Weitere geeignete Monomertenside sind solche der allgemeinen Formel (II)

35



40

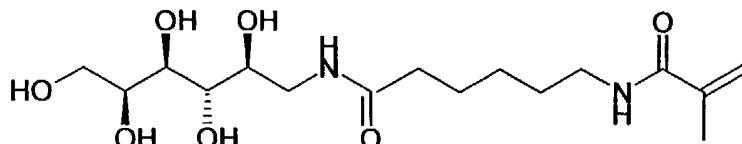
wobei Z ein Kohlenhydratrest oder Kohlenhydratderivatrest bedeutet, insbesondere den Rest eines Mono- oder Disaccharids, eines Mono- oder Disaccharidderivats oder eines Zuckerkalkohols, A eine Gruppe -C(=O)-CH=CH₂, -C(=O)-C(CH₃)=CH₂, -C(=O)-NH-CH=CH₂ oder -B-O-CH₂-CH=CH₂ bedeutet, B eine divalente Verbindungsgruppe darstellt, vorzugsweise eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe und R⁶ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 22, vorzugsweise mit 8 bis 18 C-Atomen bedeutet.

[0013] Bevorzugte Monomertenside sind solche der allgemeinen Formel $Z'-O-CH_2-(CHOH)_m-CH_2-N(A)-(CH_2)_p-CH_3$, wobei Z' Wasserstoff oder einen Saccharidrest aus mindestens einem cyclischen Saccharidbaustein bedeutet, m drei oder vorzugsweise vier ist, A eine Gruppe -C(=O)-CH=CH₂, -C(=O)-C(CH₃)=CH₂ oder -B-O-CH₂-CH=CH₂ bedeutet, B eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4, vorzugsweise mit 2 oder 3 C-Atomen bedeutet und p eine Zahl von 5 bis 18, vorzugsweise 6 bis 18 ist. 45

[0014] Beispiele für als Monomertensid der Formel I geeignete Saccharidderivate sind

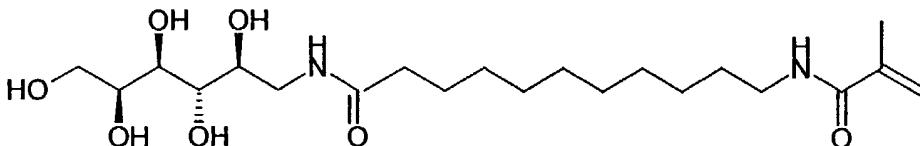
50

– 1-Amino-1-deoxy-(6'-methacryloylaminoxyhexanoyl)-glucitol (A1),



55

– 1-Amino-1-deoxy-(11'-methacryloylaminoundecanoyl)-glucitol (A2),



60

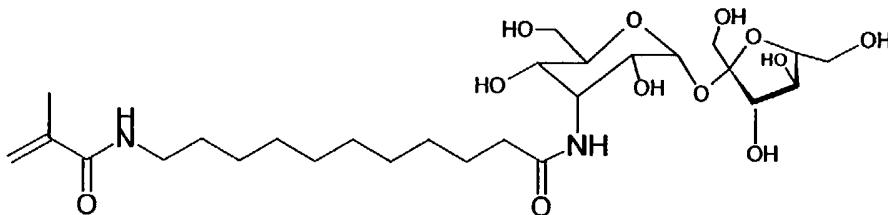
– 1-Amino-1-deoxy-(6'-acryloylaminoxyhexanoyl)-glucitol (A3),

65

DE 102 04 234 A 1

- 1-Amino-1-deoxy-(11'-acryloylaminoundecanoyl)-glucitol (A4),
- 2-Amino-2-deoxy-(11-acryloylundecanoyl)-D-glucose (A5)
- 3-Amino-3-deoxy-(11-methacryloylundecanoyl)-saccharose (A6),

5



10

- 6-O-Mannosyl-vinyl-decanoat (A7),
- 6-O-Mannosyl-vinyl-dodecanoat (A8),
- 6'-O-Maltosyl-vinyl-decanoat (A9),
- 6-O-Vinyladipoyl-D-glucose (A10),
- 6-O-Vinylsebacyl-D-glucose (A11),
- alpha-Methyl-6-O-vinyladipoyl-D-glucose (A12),
- 6-O-(11-Methacryloylaminoundecanoyl)-1-O-methyl-alpha-D-glucopyranosid (A13),
- 6-O-(6'-Methacryloylaminohexanoyl)-1-O-methyl-alpha-D-glucopyranosid (A14).

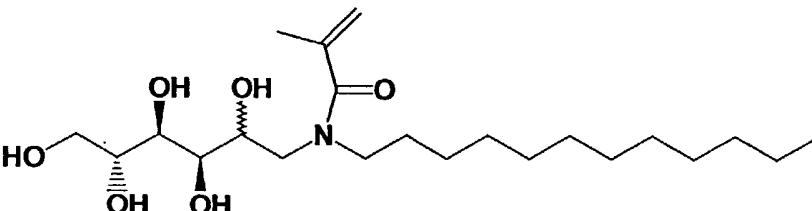
15

[0015] Die Monomertenside (A1) bis (A6) sind in der Literatur nicht bekannt und werden hergestellt aus i) aminohaltigen Mono- oder Disacchariden wie z. B. Glucosamin, Glucamin, Maltosamin, Lactosamin oder 3-Aminosaccharose, ii) bifunktionellen Verbindungen wie z. B. Aminohexansäure oder Aminoundecansäure und iii) einer polymerisierbaren Gruppe enthaltenden Verbindungen wie z. B. Acrylsäureanhydrid oder -chlorid. Beispiele für die Beschreibung der Monomersynthese (A7) bis (A12) sind aus M. Kitagawa et al., Biotechnol. Lett., 20(7), 627 (1998); 21, 355 (1999); 22, 879 (2000); J. Carbohydr. Chem., 17, 893 (1998) zu entnehmen. Beispiele für die Synthese der Monomertenside (A13) und (A14) sind aus Ritter et al., Macromol. Rapid Commun., 16, 337 (1995) zu entnehmen.

[0016] Geeignete Saccharidmonomertenside der Formel II sind auch solche der folgenden Strukturformeln:

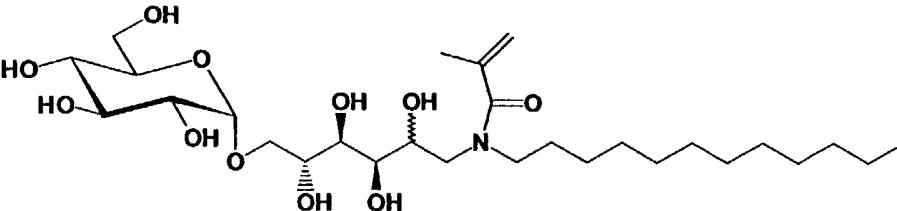
- 1-Amino-1-deoxy-(methacryloylaminododecanoyl)-glucitol (A15),

35



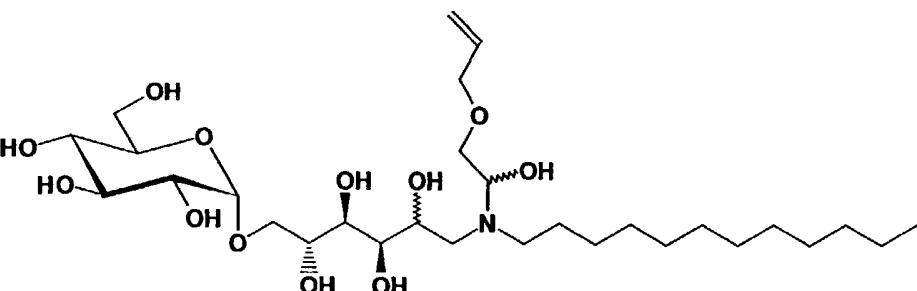
- N-Methacryl-isomaltulo-dodecylamide (A16),

45

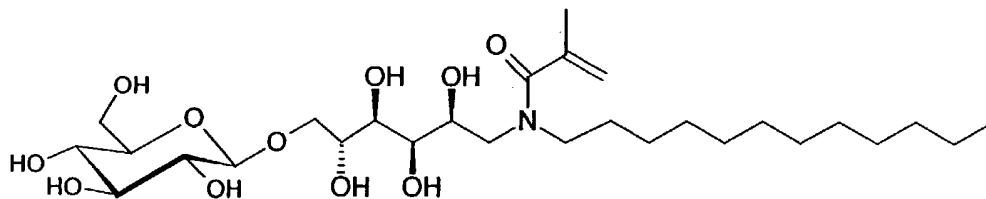


- N-Hydroxyallyl-isomaltulo-dodecylamine (A17),

55



- N-Methacryl-malto-dodecylamide (A18)



[0017] Die Monomertenside (A15) bis (A18) werden durch Kopplungsreaktion zwischen einem alkylaminhaltigen Mono- bzw. Disaccharid, wie z. B. N-Alkylglucamin, N-Alkylmaltosamin, N-Alkyllactosamin etc. und einer polymerisierbaren Gruppe wie z. B. Methacrylsäureanhydrid oder -chlorid oder Allylglycidylether hergestellt.

[0018] Die Monomertenside sind mit mindestens einem weiteren, nicht-tensidischen Monomer copolymerisiert. Erfindungsgemäße Copolymeren weisen vorzugsweise die allgemeine Formel (III)

$$-[R^1HC-C(R^2)(-X-R-Y-Z)-]_c[B]_c \quad (III)$$

oder die allgemeine Formel (IV) auf

$$-[A(-N(R^6)Z)-]_n[B]_r - \quad (IV)$$

wobei R¹, R², X, R, Y, Z, A und R⁶ die oben für Formeln (I) und (II) angegebenen Bedeutungen haben, B für ein radikalisch polymerisierbares, von dem Zuckertensidmonomer verschiedenes Monomer steht und q und r für Zahlen größer Null stehen, die den jeweiligen Monomergehalt angeben. Der Rest R² ist vorzugsweise ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, -COOH, -COOCH₃ und -COOC₂H₅. Die Zahlen q und r sind vorzugsweise so gewählt, dass sich für das Gesamtpolymer ein mittleres Molekulargewicht von 10.000 bis 5.000.000 ergibt. Zuckertensidmonomer (A) und Comonomer (B) liegen vorzugsweise in einem Verhältnis von 0,5 : 99,5 bis 20 : 80, besonders bevorzugt von 1 : 99 bis 15 : 85, ganz besonders bevorzugt von 2 : 98 bis 10 : 90 vor.

[0019] Das Comonomer B ist vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Gruppen, wobei auch Mischungen der genannten Monomer eingesetzt werden können:

- (a) monoethylenisch ungesättigte C3- bis C12-Carbonsäuren oder deren Salze,
- (b) monoethylenisch ungesättigte Ester von C3- bis C12-Carbonsäuren und C1- bis C14-Alkoholen,
- (c) Acrylsäure- oder Methacrylsäuredialkylaminoalkylester mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen im Dialkylamino-alkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,
- (d) Amide der unter (a) genannten ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N,N-Dialkyl-acrylsäure- oder -methacrylsäureamid,
- (e) fünf- bis achtgliedrige N-Vinylactame, welche am Ring durch bis zu drei C1- bis C12-Alkylreste substituiert sein können,
- (f) Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itakonsäuredialkylester mit bis zu 12 C-Atomen pro Alkylrest,
- (g) monoethylenisch ungesättigte C3- bis C12-Alkylvinylether,
- (h) Vinylaromaten, welche am aromatischen Ring durch ein bis drei C1- bis C12-Alkylreste oder funktionelle Gruppen substituiert sein können,
- (i) ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe,
- (j) Vinylhalogenide,
- (k) Acrylnitril oder Methacrylnitril.

[0020] Geeignete Comonomere (B) sind beispielweise:

(a) Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylessigsäure, Allylessigsäure, Vinylpropionsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itakonsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen.

(b) in dieser Gruppe finden sich z. B. Alkyl-, Hydroxalkyl- und Vinylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat und Vinylformiat, Vinylacetat, Isopropenylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat sowie Mischungen dieser Monomere.

(c) in dieser Gruppe kommen z. B. in Betracht: Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Methyl-ethylaminoethylacrylat, Di-tert.-butylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethyl(oder butyl, hexyl, octyl, stearyl)-acrylat, Dimethyl(oder Diethyl, Methylethyl, Di-tert.-butyl)-aminoethylmethacrylat, Dimethylaminomethyl(oder butyl, amyl, hexyl, octyl, stearyl)-methacrylat.

(d) Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N,N-Dimethylacrylsäureamid, N,N-Dimethyl-methacrylsäureamid.

(e) Als N-Vinyl lactame sind beispielsweise 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylcaprolactam, 1-Vinylpiperidon, 4-Methyl-1-vinylpyrrolidon, 3,5-Dimethyl-1-vinylcaprolactam geeignet.

(f) Fumarsäurediethylester, Fumarsäuredimethylester, Fumarsäuredicyclohexylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Itakonsäuredimethylester, Itakonsäurediethylester.

(g) in dieser Gruppe kommen z. B. in Betracht: Alkyl- und Hydroxalkylvinylether wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-,

DE 102 04 234 A 1

Isopropyl-, Butylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hydroxybutylvinylether.

(h) Styrol und Styrolderivate wie Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylbenzylchlorid und -derivate und Vinylnaphthalin und -derivate.

(i) ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwassersoffe wie Ethylen, Propylen, Isopren, 1,3-Butadien,

(j) Vinylchlorid.

5 [0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend definierten saccharid-haltigen Polymerlatices. Hierbei werden die Monomere zur Bildung des dispers verteilten Polymerisats mittels Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisiert, d. h. das Polymerisat wird aus den wenigstens eine ethylenisch ungesättigte 10 Gruppe aufweisenden Monomeren ohne weitere Emulgatoren und gegebenenfalls im Beiscin beispielsweise von polymeren Dispergiermitteln sowie radikalischen Polymerisationsinitiatoren unmittelbar in wässrigem Medium in disperter Verteilung befindlich erzeugt.

10 [0022] Hierbei kann das Verfahren so gesteuert werden, dass Saccharidlatices mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden:

15 – Die gewünschte Endzusammensetzung der Saccharidlatices kann in Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften und industriellen Anwendungen gezielt beim Herstellungsverfahren eingestellt werden. Beispielsweise kann durch Verwendung von verschiedenartigen hydrophoben bzw. polaren Monomeren wie z. B. Acrylatestern, Styrol, Butadien, Acrylaten oder Vinylestern die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Latices eingestellt werden.

20 – Je nach gewünschten Eigenschaften können Saccharidlatices mit relativ niedrigem Molekulargewicht (kleiner als etwa 20.000), mittlerem Molekulargewicht (etwa 20.000 bis 100.000) oder mit hohem Molekulargewicht (über 100.000) hergestellt werden

25 – Durch Wahl der tensidartigen Saccharidmonomere und Comonomere können die mit der Monomerzusammensetzung und Morphologie eng zusammenhängenden thermischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Saccharidlatices definiert eingestellt werden.

– Die gewünschte Verträglichkeit (Löslichkeit) oder Verdünnbarkeit solcher wässrigen Dispersionen mit niedermolekularen Verbindungen wie z. B. Alkoholen, insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, bei der Formulierung kann erreicht werden, indem man neben den tensidartigen Saccharidmonomeren ein, zwei oder drei weitere Comonomere mit verschiedener Hydrophilie bzw. Polarität einsetzt.

30 – Bei vielen Emulsionen sind die rheologischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Viskosität und Streichfähigkeit sind entscheidende Qualitätsmerkmale. Diese können im wesentlichen durch die Einstellung der Partikelgröße sowie der Partikelgrößenverteilung beeinflusst werden.

35 – Auch weitere Qualitätsmerkmale der Emulsionen wie die optischen Eigenschaften (z. B. Farbe, Glanz, Transparenz), die Wirkstofffreisetzung sowie die Verteilung von Inhaltstoffen lassen sich durch geeignete Wahl der Partikelgröße gestalten oder beeinflussen.

– Die Art und Struktur der an der Oberfläche der Polymerpartikel vorhandenen hydrophilen und biokompatiblen Saccharidbausteine spielen eine wichtige Rolle im Pharma- und Diagnostikabereich, z. B. bei molekularen Erkennungsprozessen.

40 [0023] Die Emulsionspolymerisation von tensidartigen Saccharidmonomeren kann nach bekannten Verfahren zur Polymerisation in wässriger Emulsion erfolgen, wie z. B.

a) in einem Batch-Verfahren, bei dem die gesamte Monomerzugabe in einer einzelnen Charge erfolgt,

45 b) in einem halb-kontinuierlichen Verfahren, z. B. dem sogenannten Monomerzulaufverfahren, bei dem zunächst die gesamte wässrige Phase, das tensidartige Saccharidmonomer, Initiator und nur ein Teil der Comonomeren zugegeben wird. Die Polymerisation wird gestartet und die restlichen Monomere und ggf. zusätzlicher Initiator werden getrennt dosiert oder

c) in einem halb-kontinuierlichen Verfahren, z. B. dem sogenannten Prä-Emulsionverfahren, bei dem ein aliquoter Teil der Rezeptur vorgelegt, gestartet und die restliche Emulsion und Initiatorlösung getrennt zudosiert wird oder

50 d) nach dem Saatverfahren, welches zweistufig ist, wobei in der ersten Stufe eine Dispersion eines Saatlatex im Reaktor vorgelegt oder gebildet wird und in einer zweiten Stufe hieraus durch Emulsionspolymerisation ein Komposit-Polymerlatex mit Kern-Schale-Partikelmorphologie gebildet wird oder

e) in einem Verfahren, welches als sogenanntes Shot-Growth-Verfahren ausgestaltet ist, wobei zusätzlich zu dem 55 tensidartigen Saccharidmonomer zunächst eine erste Comonomerart oder ein erstes Comonomergemisch teilweise polymerisiert wird und anschließend, zu einem Zeitpunkt, zu dem das erste Comonomergemisch bzw. die erste Comonomerart noch nicht vollständig, z. B. erst zu 80-90% umgesetzt ist, eine zweite Comonomerart oder ein zweites Comonomergemisch zugegeben und polymerisiert wird oder

f) in einem kontinuierlichen Verfahren, bei dem die Monomerzugabe kontinuierlich über einen längeren Zeitraum hinweg erfolgt.

60 [0024] Die bei der Herstellung der Latices einzusetzenden Saccharidtensidmonomere sowie gegebenenfalls die Comonomere und wahlweise die Saat werden unter ausreichender Bewegung in Wasser dispergiert, um das Gemisch zu emulgieren. Die Menge an Tensidmonomeren in der Emulsion beträgt vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%. Das wässrige Medium kann auch einen radikalischen Initiator oder andere Bestandteile enthalten, die bekannt sind und üblicherweise in der Technik als Hilfsstoffe für Emulsionspolymerisationen eingesetzt werden.

65 [0025] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Polymerlatex, enthaltend in Wasser dispergierte Komposit-Polymerpartikel, insbesondere solche mit einer Kern/Schale-Morphologie. Die Komposit-Polymerpartikel sind durch die oben beschriebene Saat-Emulsionspolymerisation hergestellt und aufgebaut aus einem oder mehreren Polymeren, wobei

DE 102 04 234 A 1

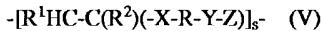
mindestens eines dieser Polymere in radikalisch polymerisierter Form aufgebaut ist aus mindestens einem der oben näher beschriebenen Saccharidmonomertenside. Die Komposit-Polymerpartikel weisen vorzugsweise eine Kern/Schale-Morphologie auf, bei welcher sich die hydrophilen Zuckerbausteine in der Schale befinden.

[0026] Bei den erfundungsgemäßen Komposit-Polymerlatices kann das das Saccharidmonomertensid enthaltende Polymer ein Homopolymer sein oder es kann ein durch Polymerisation mit mindestens einem Monomer der oben näher beschriebenen Monomerart (B) erhältliches Polymer sein. Es kann sowohl im Polymerisat der ersten Stufe (Kern) als auch im Polymerisat der zweiten Stufe (Schale) enthalten sein oder es ist nur im Polymerisat der ersten Stufe (Kern) enthalten und das Polymerisat der zweiten Stufe (Schale) ist aus einem oder mehreren, beliebigen anderen Polymeren aufgebaut. Bevorzugt sind jedoch Komposit-Polymerpartikel, bei denen das Polymerisat der ersten Stufe (Kern) aus einem oder mehreren Polymeren aufgebaut ist, welche keine Saccharidmonomertenside enthalten und das Polymerisat der zweiten Stufe (Schale) aus mindestens einem Homo- oder Copolymer gebildet wird, welches mindestens ein Saccharidmonomertensid enthält.

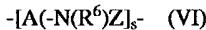
[0027] Das Saatverfahren zur Unterstützung der Steuerung der Polymerisation wird eingesetzt, um die gewünschte einheitliche Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung zu erreichen. Falls ein Saat-Verfahren eingesetzt wird, liegt die Polymersaat typischerweise in einer Menge vor, die etwa 10 bis 98, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% des gesamten Polymers entspricht, und die Größe der Saatpartikel reicht typischerweise von etwa 50% bis 98%, vorzugsweise von 50 bis 80% des Durchmessers der herzustellenden Polymerteilchen. Als Saat kann ein fertiges, im Handel erhältliches unlösliches Polymer verwendet werden, welches als dispergiertes Polymerpulver oder als Latex eingesetzt wird.

[0028] Die Herstellung der erfundungsgemäßen Komposit-Polymerlatices kann auch durch bekannte, zweistufige Emulsionspolymerisation erfolgen. Hierbei wird in einer ersten Stufe die Saat in situ mit Hilfe der Emulsionspolymerisation hergestellt. In der zweiten Stufe wird durch Zudosieren der üblichen Initiatoren sowie weiterer, radikalisch polymerisierbarer Monomere eine Hülle eines weiteren Polymeren in wässriger Emulsion aufgepflastert. Dabei ist mindestens eines der das Polymerisat der ersten Stufe (d. h. den Kern von Kern/Schale-Polymerpartikeln) oder das Polymerisat der zweiten Stufe (d. h. die Schale von Kern/Schale-Polymerpartikeln) bildenden Polymere aus mindestens einem der oben beschriebenen Saccharidmonomertenside aufgebaut. Die Menge an den Kern bildenden Polymeren und die Menge an die Schale bildenden Monomeren werden typischerweise so gewählt, dass die Schale 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge der Kern/Schale-Partikel ausmacht. Der Durchmesser der Komposit-Polymerpartikel bzw. der Kern/Schale-Polymerisatteilchen beträgt vorzugsweise 20 bis 5000 nm, besonders bevorzugt 20 bis 3000 nm.

[0029] Vorzugsweise wird die Schale aus einem Homopolymer gemäß der allgemeinen Formel (V)



oder der Formel (VI)



aufgebaut, wobei R^1 , R^2 , X, R, Y, Z, A und R^6 die oben für Formeln (III) und (VI) angegebenen Bedeutungen haben und s für eine Zahl größer Null steht, die den Polymerisationsgrad angibt und vorzugsweise so gewählt ist, dass mindestens eine Monoschicht aus Saccharidderivatpolymer entsteht. Oder die Schale wird aus einem mit einer Monomerart (B) copolymerisierten Polymer gemäß der oben angegebenen allgemeinen Formel (III) oder (IV) gebildet. Hierfür werden ethylenisch ungesättigte Saccharidmonomertenside der allgemeinen Formeln (I) oder (II) verwendet. Als Comonomere können die oben für die Monomerart (B) angegebenen ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden.

[0030] Die Polymerisation der Schale erfolgt in Abhängigkeit des gewählten Initiatorsystems im Temperaturbereich von 30 bis 90°C. Nach Beendigung der Monomerzugabe kann solange Initiator nachdosiert werden, bis der Restmonomergehalt bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex bei dem gewünschten Wert, z. B. unter 1 Gew.-% liegt. Das Verfahrensprodukt kann direkt in Form des Latex eingesetzt und verwendet werden oder die Polymerisationsprodukte können beispielsweise durch Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder durch Koagulation mit anschließender Trocknung aufgearbeitet und isoliert werden.

[0031] Die Emulsionspolymerisation wird durch öllösliche, wasserlösliche oder ein Gemisch Öl- und wasserlöslicher Radikalbildner in einem Temperaturbereich von 0 bis 90°C initiiert, vorzugsweise unter Erwärmung des emulgierten Gemisches unter ständiger Bewegung auf eine Temperatur von üblicherweise zwischen etwa 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 70°C. Die Polymerisation wird fortgeführt, indem das emulgierte Gemisch auf der gewählten Temperatur gehalten wird, bis der gewünschte Umsetzungsgrad für die Umwandlung des Monomers oder der Monomere zum Polymer erreicht worden ist. Nach Beendigung der Monomerzugabe kann solange Initiator nachdosiert werden, bis der Restmonomergehalt bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex unter 1 Gew.-% liegt. Vorzugsweise wird die Polymerisation des Latex so geführt, dass der Restmonomergehalt unter 100 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex beträgt und ein Feststoffgehalt von ca. 10 bis 65 Gew.-% resultiert.

[0032] Bezogen auf den bei der Polymerisation eingesetzten Gesamtgehalt an Monomeren verwendet man vorzugsweise 0,01 bis 20, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol.% eines geeigneten radikalischen Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Als Initiatoren kommen zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polymerdispersion prinzipiell alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei um Peroxide, Persulfate, Peroxodisulfate oder um Azoverbindungen handeln. Besonders geeignete Peroxide sind Wasserstoffperoxid, tert.-Butylperoxid, Diisopropylbenzolhydroperoxid, Benzoylperoxid (BPO), Para-Menthanydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Peroxodi-schwefelsäure sowie deren Salze. Geeignete Azoverbindungen sind Azobisisobutyronitril (AIBN), 2,2'-Azobis(2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionimid) (VA-086) oder Azobiscyanovaleriansäure. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedriger Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zer-

DE 102 04 234 A 1

fallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst mit einem bei niedriger Temperatur zerfallenden Initiator zu beginnen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt.

[0033] Zur Erhöhung der Stabilität der erfundungsgemäß hergestellten Polymerdispersion, insbesondere bei höheren Feststoffgehalten, können sowohl die zur Durchführung von radikalischen, wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Co-Emulgatoren oder deren Mischungen oder Elektrolyte wie z. B. NaCl eingesetzt werden. Die vorzugsweise wasserlöslichen Stabilisatoren können bezogen auf den Monomergehalt in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% zugesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon oder Polykondensate aus Naphtalinsulfonsäure und Formaldehyd mit einem mittleren relativen Molekulargewicht von 4000 bis 8000 oder amphiphile Blockcopolymeren, die aus einem hydrophoben und aus einem hydrophilen Segment bestehen, mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 80 000.

[0034] Weiterhin können bezogen auf den Monomergehalt 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% an multifunktionellen Verbindungen, insbesondere mindestens zweifach ethylenisch ungesättigten, quervernetzenden Verbindungen oder Ppropfungsmitteln zugesetzt werden. Geeignete Vernetzer sind z. B. Divinylbenzol, Diacrylate von Polyethylenglykol wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylate, Diacrylate von Polypropylenglykol, N,N'-bis-methylenacrylamid, Divinylether der aliphatischen Diole, Diallylether, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, Triallylamin, Diallylphthalat oder Tetraallylthiethylamin. Geeignete Ppropfungsmittel sind z. B. Acryl- oder Methacrylsäureallylester, Acryl- oder Methacrylsäuremethallylester, Fumar-, Malein- oder Itaconsäuremono- oder -diallylester oder Fumar-, Malein- oder Itaconsäuremono- oder -dimethallylester.

[0035] Zur Begrenzung des Vernetzungs- und/oder Polymerisationsgrades können der zu polymerisierenden Mischung bezogen auf den Monomergehalt 0,01 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 3 Mol% Regler, sogenannte Molekulargewichtsregler (Kettenüberträger) zugesetzt werden. Geeignete Regler sind Mercaptane, insbesondere C3- bis C15-Alkanthiole, sowie Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe. Bevorzugt sind tert.-Docedylmercaptan und n-Dodecylmercaptan.

[0036] Zur Stabilisierung des pH-Wertes können vor, während oder nach der Polymerisation Puffer wie z. B. Alkaliphosphat zugesetzt werden. Ein Zusatz geringer Mengen starker Elektrolyte wie Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und/oder Natriumsulfat erleichtert in an sich bekannter Weise die Einstellung der gewünschten Teilchendurchmesser des Polymerisats. Im übrigen wird der Teilchendurchmesser des Polymerisats hauptsächlich durch die Menge des verwendeten Dispergiermittels bestimmt. In der Regel gehen mit zunehmender Dispergiermittelmenge abnehmende Teilchendurchmesser einher.

[0037] Im Anschluß an die Polymerisation kann der Feststoffgehalt des erhaltenen wässrigen heterogenen Polymerlatex durch Zugabe von Wasser oder Entzug von Wasser durch Destillation auf das gewünschte Niveau eingestellt werden. Die wässrigen Dispersionen können mit protischen Lösungsmitteln verdünnt werden. Als polare protische Lösemittel eignen sich beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, 1,3-Butylenglycol, 2,3-Butylenglycol, sowie Mischungen der genannten Alkohole. Im allgemeinen liegt das gewünschte Niveau des Polymerfeststoffgehalts bei etwa 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht. Da die Emulsionspolymerisation ausschließlich in Wasser durchgeführt wird, ist diese Technik auf einen großen Maßstab übertragbar. In diesem Fall liegen die Monomerarten (A) und (B) und die gebildeten Polymerlatexpartikel im Wasser in sphärischer Form vor.

[0038] Die erfundungsgemäßen Polymerlatices können verwendet werden zur Herstellung von Bindemitteln, z. B. wässrigen Bindemitteln im Textilbereich, Latexanstrichmitteln, Lacken, Farben, insbesondere Dispersionsfarben, Dispersionsklebstoffen, polymermodifiziertem Mörtel, Beton, Estrichmörtel und Putzen, Dichtmittel im Bau- und Wohnbereich, Klebemitteln in Putzen sowie zur Herstellung von kosmetischen Produkten, insbesondere von Haar- und Hautbehandlungsmitteln oder Nagellacken oder zur Beschichtung von Oberflächen, vorzugsweise von hydrophilen Oberflächen oder als Zusatzstoff in Beschichtungsmitteln zur Beschichtung von vorzugsweise hydrophilen Oberflächen sowie zur Herstellung von Trägermaterialien im Bereich der Pharmazie oder Medizin, insbesondere von Trägermaterialien für Diagnostika.

[0039] Die folgenden Beispiele sollen die Gegenstände der vorliegenden Erfindung näher erläutern, ohne dass die angefügten Ansprüche hierauf beschränkt sind.

Beispiele

50 A) Herstellung von kohlenhydrathaltigen Monomertensiden

Monomertensid (A1)

[0040] Zu einer Lösung aus 32,795 g (0,25 mol) 6-Aminocapronsäure, 20 g (0,5 mol) NaOH und 0,25 g Hydrochinon in 80 ml Wasser werden 20,275 ml (0,25 mol) frisch destilliertes Acrylsäurechlorid bei -10 bis 0°C langsam unter Rühren zugetropft. Nach 60 min Reaktionszeit werden 18,75 ml konz. HCl bei 5–10°C zugetropft. Die resultierende ölartige Komponente wird mit Essigsäureethylester und Methylchlorid extrahiert, die Lösung mit wenig Wasser und verdünnter HCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird das ölige Produkt mit Ether überschichtet, wobei durch Kühlung bei -5°C Kristalle entstehen mit einer Ausbeute von über 90%.

[0041] Für die Kopplungsreaktion zwischen einer Aminogruppe des Glucamins und einer Carboxylgruppe des Ausgangsstoffs N-Acryloylaminoundecansäure wird zuerst die Säurefunktion aktiviert nach einer üblichen bekannten Aktivierungsmethode aus der Peptidchemie und dann die Kopplung durchgeführt. Das Tensidmonomer (A1) wurde mit einer Ausbeute von 63% erhalten.

[0042] Die Monomertenside (A2) bis (A6) werden analog hergestellt.

65

Monomertensid (A15)

[0043] 48 g (0,266 mol) D-Glucose werden in einem Gemisch aus 300 ml Wasser und 150 ml 2-Propanol gelöst. Das

DE 102 04 234 A 1

Gemisch wird auf 6°C gekühlt, dann mit einer Lösung aus 24,65 g (0,133 mol) n-Dodecylamin in 50 ml 2-Propanol langsam zugetropft und weiter 17 h gerührt. Die erhaltene Osyaminreaktionslösung wird in einen temperierten Autoklaven überführt, mit 34 g feuchtem Raney-Nickel versetzt, zügig dreimal mit Wasserstoff gespült und 24 h bei 150 bar und 50°C hydriert. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlung der Rohlösung wird der Katalysator filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur vorsichtig eingeengt. Nach der Entfernung von 2-Propanol wird die wässrige Phase lyophilisiert. Nach Reinigung wurde 95,54 g (86%) Produkt erhalten.

5

[0044] Für die Aktivierung des Aminopolyols werden 10 g Glucosedodecylamin zusammen mit ca. 10 mg Phenothiazin in Methanol dispergiert und auf -10°C temperiert. Anschließend wird die Lösung mit Methacrylsäureanhydrid in einem 10%igen Überschuss langsam zugetropft, sodass die Innentemperatur -5°C nicht übersteigt. Danach wird die Lösung zunächst 3 h lang bei -5°C gerührt und später über einen Zeitraum von 14 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionslösung wird am Rotationsverdampfer unterhalb von 30°C eingeengt, in Wasser aufgenommen und fünfmal mit peroxidfreiem Diethylether extrahiert. Die gesammelten wässrigen Phasen werden lyophilisiert. Die Kopplungsreaktion mit Methacrylsäureanhydrid liefert das gewünschte Tensidmonomeric in einer Ausbeute von ca. 40%.

10

[0045] Die Monomertenside (A16) bis (A18) werden analog hergestellt.

15

B) Herstellung von Latexpartikeln

[0046] Die in dieser Anmeldung angegebenen Viskositäten sind dynamische Viskositäten und werden unter folgenden Bedingungen gemessen:

20

Messgerät

Rotationsviskosimeter RheoStress 100 der Firma Haake
Temperatur: 25°C

25

Schergeschwindigkeit: 0,5 bis 1400 s⁻¹

Beispiel 1

Herstellung eines Saccharidlatex, Batch-Verfahren

30

[0047] Gemäß dem nachstehend angegebenen Rezept bzw. Batch-Verfahren wurde ein Saccharidlatex hergestellt.

35

Wasser	270 g
1-Amino-1-deoxy-(6'-acryloylaminoxyhexanoyl)-glucitol (A3)	2 g
Styrol	59 g
n-Butylacrylat	59 g
Acrylsäure	2 g
Kaliumpersulfat	1 g

[0048] In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Doppelwandreaktor wurde unter Röhren mit 200 U/min und unter Stickstoffatmosphäre 460 ml entgastes, bidestilliertes Wasser in den Reaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde auf 60°C erwärmt. 2 g A3 werden zugegeben und gelöst. Dann wird die Mischung von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylsäure zugegeben. Nach ca. 10 Minuten Temperierzeit wird 1 g Kaliumpersulfat addiert. Der Reaktor wird verschlossen und unter Röhren die Reaktion gestartet. Nach 4 bis 6 Stunden wird die Reaktion dann 30 min lang auf 70°C gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH des Dispersionslatex wurde durch Zugabe von 25%iger wässriger Ammoniaklösung auf 7 bis 8 eingestellt. Der erhaltene Saccharidlatex wies die folgenden physikalischen Eigenschaften auf:
Feststoffgehalt: 30,7%; Teilchengröße: 120–125 nm; pH: 7,0; Viskosität: ca. 100–120 mPa · s.

40

45

Beispiel 2

50

Herstellung eines Saccharidlatex nach dem Präemulsionsverfahren

Reaktor

55

Wasser	150,000 g
1-Amino-1-deoxy-(11'-acryloylaminoundecanoyl)-glucitol (A4)	0,300 g
Styrol	4,950 g
n-Butylacrylat	4,950 g
Acrylsäure	0,100 g
Kaliumpersulfat	0,075 g

60

Feed 1

65

Wasser	90,00 g
1-Amino-1-deoxy-(11'-acryloylaminoundecanoyl)-glucitol (A4)	0,70 g
Styrol	54,45 g
n-Butylacrylat	54,45 g
Acrylsäure	1,10 g

DE 102 04 234 A 1

Feed 2

5	Wasser	50,0 g
	Kaliumpersulfat	0,6 g

[0049] In einem mit Rückflußkühler, Tropfrichtern und Rührer versehenen 2 l Doppelwandreaktor wurde unter Rühren mit 200 U/min eine Anfangscharge von 150 g Wasser und 0,3 g A4 in den Reaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde auf 60°C erwärmt, dann wurde die Mischung von Styrol, n-Butylacrylat und Acrylsäure zugegeben und nach ca. 10 min Temperierzeit wird 0,075 g Kaliumpersulfat addiert. Feed 1 wurde kräftig vermischt und danach in das Reaktionsgefäß über eine Zeitspanne von 5 Stunden dosiert. Feed 2 wurde über eine Zeitspanne von 5 Stunden 30 min in den Reaktor dosiert. Die Reaktion wurde dann 45 min lang auf 70°C gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH des Dispersionslatex wurde durch Zugabe von 25%iger wässriger Ammoniaklösung auf 7 bis 8 eingestellt. Der erhaltene Saccharidlatex wies die folgenden physikalischen Eigenschaften auf: Feststoffgehalt: 29–30%;
 10 Teilchengröße: 142 nm; pH: 8,0;
 15 Viskosität: ca. 90 mPa · s.

Beispiel 3

Herstellung von Saccharidlatex nach dem Saat-Verfahren

20	Wasser	100,00 g
	Styrol/n-Butylacrylat-Saat	10,40 g
25	1-Amino-1-deoxy-(6'-acryloylaminoxyhexanoyl)-glucitol (A3)	0,20 g
	Kaliumpersulfat	0,56 g

Feed 1

30	1-Amino-1-deoxy-(6'-acryloylaminoxyhexanoyl)-glucitol (A3)	4,2 g
	Styrol	98,0 g
	n-Butylacrylat	98,0 g
	Acrylsäure	2,0 g

35

Feed 2

40	Wasser	100,0 g
	Kaliumpersulfat	0,6 g

[0050] In einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Doppelwandreaktor wurde unter Rühren 100 g Wasser, 10,4 g Saatlatex und 0,2 g A3 in den Reaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde auf 60°C unter Stickstoff erwärmt. Feed 1 wurde kräftig vermischt und ein Teil davon (ca. 10%) in das Reaktionsgefäß addiert. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang auf 60°C gehalten. Der Rest von Feed 1 wurde über eine Zeitspanne von 5 Stunden zudosiert. Gleichzeitig wurde die Initiatorlösung Feed 2 über eine Zeitspanne von 5 Stunden 30 min in den Reaktor dosiert. Die Reaktion wurde dann 1 h lang auf 70°C gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH des Dispersionslatex wurde durch Zugabe von 25%iger wässriger Ammoniaklösung auf 7 bis 8 eingestellt. Der erhaltene Saccharidlatex wies die folgenden physikalischen Eigenschaften auf: Feststoffgehalt: 48–49%; Teilchengröße: 131 nm; pH: 8,0; Viskosität: ca. 115 mPa · s.

50

Beispiel 4

Herstellung von Saccharidlatex nach dem Saat-Verfahren mit multifunktionellen Verbindungen

55 [0051] Beispiel 3 wurde mit der Abänderung wiederholt, dass man in der Anfangscharge zusätzlich 0,14 g der multifunktionellen Verbindung Allylmethacrylat (ALMA) zur Quellung der Saat einsetzte. Man erhielt einen Saccharidlatex, der folgende physikalische Eigenschaften aufweist: Feststoffgehalt: 51%; Teilchengröße: 129 nm; pH: 8,0.

60

Patentansprüche

1. Polymerlatex, hergestellt unter Verwendung von mindestens einem mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituierten Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat mit tensidischen Eigenschaften, ausgenommen einem Polymerlatex hergestellt aus einem Polystyrol-Saatlatex, 6-(2-methylpropenoxy)hexyl- β -D-cellobiosid und einem Comonomer ausgewählt aus Styrol und Methylmethacrylat.
- 65 2. Polymerlatex nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein in Wasser dispergiertes, durch Emulsionspolymerisation hergestelltes Polymer, welches aufgebaut ist aus
 - (A) mindestens einer ersten Monomerart, bei der es sich um ein mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituiertes Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat mit tensidischen Eigenschaften handelt und

DE 102 04 234 A 1

(B) mindestens einer zweiten, von (A) verschiedenen, radikalisch copolymerisierten Monomerart.
 3. Polymerlatex nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass entweder das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel (I) aufweist

$R^1HC=C(R^2)-X-R-Y-Z$ (I)

5

wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder einen C1- bis C18-Kohlenwasserstoff bedeutet,
 R^2 ein Wasserstoffatom, einen C1- bis C18-Kohlenwasserstoff, eine Gruppe CO_2R^3 oder eine Gruppe $CH_2CO_2R^3$ bedeutet,
 R^3 ein Wasserstoffatom oder einen C1- bis C18-Kohlenwasserstoff bedeutet,
 R eine divalente C1- bis C22-Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet,
 X ein Sauerstoffatom, eine $C(=O)O$ Gruppe, eine $OC(=O)$ Gruppe, eine $C(=O)NR^4$ Gruppe, eine $NH-C(=O)-NH$ Gruppe oder eine CH_2O Gruppe bedeutet, Y für O, eine $C(=O)O$ Gruppe, eine $C(=O)NR^5$ Gruppe oder eine $NH-C(=O)-NH$ Gruppe steht,
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen C1- bis C18-Kohlenwasserstoff bedeuten und Z ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bedeutet, oder dass das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel (II) aufweist

10

$Z-N(A)R^6$ (II)

15

wobei Z die oben angegebene Bedeutung hat, A eine Gruppe $-C(=O)-CH=CH_2$, $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$, $-C(=O)-NH-CH=CH_2$ oder $-B-O-CH_2-CH=CH_2$ bedeutet, B eine divalente Verbindungsgruppe darstellt, vorzugsweise eine Alkylen- oder Hydroxylalkylengruppe und R^6 eine C₆- bis C₂₂-Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet.

20

4. Polymerlatex nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass entweder das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel $H_2C=C(R^2)-C(=O)-X'-(CH_2)_n-Y-Z$ aufweist, wobei R^2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

25

X' für NR oder O steht, wobei R Wasserstoff oder C1- bis C18-Alkyl bedeutet, n eine Zahl zwischen 0 und 18 ist,

25

Y für O, $-C(=O)-NH-$, $-C(=O)-O-$ oder $-CH_2-(CHOH)_m-CH_2O-$ steht, wobei m eine Zahl von 2 bis 4 ist, und Z ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bedeutet, oder dass das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel

30

$Z'-O-CH_2-(CHOH)_m-CH_2-N(A)-(CH_2)_p-CH_3$ aufweist,

wobei Z' Wasserstoff oder einen Saccharidrest aus mindestens einem cyclischen Saccharidbaustein bedeutet, m drei oder vier ist,

35

A eine Gruppe $-C(=O)-CH=CH_2$, $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ oder $-B-O-CH_2-CH=CH_2$ bedeutet,

B eine Alkylen- oder Hydroxylalkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und p eine Zahl von 5 bis 18 ist.

35

5. Polymerlatex nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass entweder das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel $H_2C=C(CH_3)-C(=O)-NH-(CH_2)_n-C(=O)-NH-Z$ aufweist, wobei n eine Zahl von 5 bis 18 ist und Z ein Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bedeutet, oder dass das radikalisch polymerisierbare Kohlenhydratmonomer mit tensidischen Eigenschaften die Formel $Z'-O-CH_2-(CHOH)_4-CH_2-N(A)-(CH_2)_p-CH_3$ aufweist, wobei Z' Wasserstoff oder einen Saccharidrest aus mindestens einem cyclischen Zuckermonomer bedeutet, A eine Gruppe $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ oder $-B-O-CH_2-CH=CH_2$ bedeutet, B eine Alkylen- oder Hydroxylalkylengruppe mit 2 oder 3 C-Atomen bedeutet und p eine Zahl von 5 bis 18 ist.

40

6. Polymerlatex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das darin enthaltene dispergierte Polymer die allgemeine Formel (III)

45

$-[R^1HC-C(R^2)(-X-R-Y-Z)-]_q[B]_r$ (III)

oder die allgemeine Formel (IV) aufweist

50

$-[A-(N(R^6)Z)-]_q[B]_r$ (IV)

wobei R^1 , R^2 , X, R, Y, Z, A und R^6 die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben,

B für ein radikalisch polymerisierbares, von der Monomerart (A) verschiedenes Monomer steht und q und r für Zahlen größer Null stehen, die den jeweiligen Monomergehalt angeben.

55

7. Polymerlatex nach Anspruch 3 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent $-R^2$ ausgewählt ist aus Wasserstoff, Methyl, $-CH_2COOH$, $-COOH$, $-COOCH_3$ und $-COOC_2H_5$.

8. Polymerlatex nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Comonomer (B) ein Monomer oder eine Monomermischung ist, ausgewählt aus den Gruppen

60

(a) monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren oder deren Salze,

(b) monoethylenisch ungesättigte Ester von C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren und C₁- bis C₁₄-Alkoholen,

(c) Acrylsäure- oder Methacrylsäuredialkylaminoalkylester mit insgesamt bis zu 30 C-Atomen im Dialkylaminoalkyl-Rest, welche in N-quaternisierter Form oder in Salzform vorliegen können,

(d) Amide der unter (a) genannten ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N,N-Dialkylacrylsäureamid oder N,N-Dialkylmethacrylsäureamid,

(e) fünf- bis achtgliedrige N-Vinylactame, welche am Ring durch bis zu drei C1- bis C12-Alkylreste substituiert sein können,

65

(f) Maleinsäure-, Fumarsäure- und Itakonsäuredialkylester mit bis zu 12 C-Atomen pro Alkylrest,

DE 102 04 234 A 1

(g) monoethylenisch ungesättigte C3- bis C12-Alkylvinylether,
(h) Vinylaromaten, welche am aromatischen Ring durch ein bis drei C1- bis C12-Alkylreste oder funktionelle Gruppen substituiert sein können,
(i) ein- oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Ethylen, Propylen Isopren oder 1,3-Butadien,
(j) Vinylhalogenide, wie z. B. Vinylchlorid,
(k) Acrylnitril oder Methacrylnitril.

5 9. Polymerlatex nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare tensidische Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bzw. der Substituent Z abgeleitet ist von einem Monosaccharid, einem Disaccharid oder einem Oligosaccharid.

10 10. Polymerlatex nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das radikalisch polymerisierbare tensidische Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat bzw. der Substituent Z abgeleitet ist von Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, Ribose, Saccharose, Lactose, Maltose, Palatinose, Isomaltose, Sorbose, Xylit, Sorbit, Glucitol, Methylglycosid, Gluconolacton, Lactobion, Maltobion, Glucosamin, Glucamin, 3-Amino-saccharose, Amino-Isomaltulose, Maltosamin oder Lactosamin.

15 11. Polymerlatex nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Monomerart (A) zu Monomerart (B) von 0,5 : 99,5 bis 20 : 80, vorzugsweise von 1 : 99 bis 15 : 85 beträgt.

20 12. Polymerlatex nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er in Wasser dispergierte Komposit-Polymerpartikel, insbesondere Kern/Schale-Polymerpartikel enthält, welche durch mindestens zweistufige Emulsionspolymerisation hergestellt sind und welche aufgebaut sind aus mindestens einem Polymer, welches aufgebaut ist aus mindestens einer Monomerart (A), bei der es sich um ein mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe substituiertes Kohlenhydrat oder Kohlenhydratderivat mit tensidischen Eigenschaften handelt.

25 13. Polymerlatex nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisat der zweiten Polymerisationsstufe (Schale) mindestens ein Polymer enthält, welches die Monomerart (A) enthält und das Polymerisat der ersten Polymerisationsstufe (Kern) aus einem beliebigen Polymer aufgebaut ist.

30 14. Polymerlatex nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Polymerisats der zweiten Polymerisationsstufe (Schale) 5 bis 50% des Gesamtgewichts der Komposit-Polymerpartikel beträgt.

35 15. Polymerlatex nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der dispergierten Polymerpartikel 20 bis 5000 nm beträgt.

40 16. Verfahren zur Herstellung eines Polymerlatex gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere zur Bildung des dispers verteilten Polymerisats mittels Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisiert werden.

45 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass entweder

35 (a) das Verfahren als Batch-Verfahren ausgestaltet ist und die gesamte Monomerzugabe in einer einzelnen Charge erfolgt oder

40 (b) das Verfahren als Monomerzulaufverfahren ausgestaltet ist und die Monomerzugabe halbkontinuierlich, kontinuierlich oder inkrementell erfolgt oder

45 (c) das Verfahren als Prä-Emulsionsverfahren ausgestaltet ist oder

50 (d) das Verfahren zweistufig ist, wobei in der ersten Stufe eine Dispersion eines Saat-Polymerisats vorgelegt (Saat-Verfahren) oder in situ gebildet wird und in einer zweiten Stufe hieraus durch Emulsionspolymerisation ein Komposit-Polymerlatex gebildet wird oder

55 (e) das Verfahren als Shot-Growth-Verfahren ausgestaltet ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es unter Verwendung von 1 bis 20 Gew.-% radikalisch polymerisierbarer Kohlenhydratmonomertenside durchgeführt wird.

19. Verwendung mindestens eines Polymerlatex gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Trägermaterialien im Bereich der Pharmazie oder Medizin, insbesondere von Trägermaterialien für Diagnostika, zur Herstellung von Latexbindemitteln, Latexanstrichmitteln, Lacken, Farben, insbesondere Dispersionsfarben, Dispersionsklebstoffen, polymermodifiziertem Mörtel, Beton, Estrichmörtel und Putzen, Dichtmittel im Bau- und Wohnbereich oder kosmetischen Produkten, insbesondere von Haarbehandlungsmitteln oder zur Beschichtung von Oberflächen, vorzugsweise von hydrophilen Oberflächen oder als Zusatzstoff in Beschichtungsmitteln zur Beschichtung von vorzugsweise hydrophilen Oberflächen.

55

60

65